

In re application of

Confirmation No. 6940

Masami SUWAMA et al.

Docket No. 2004-0483A

Serial No. 10/808,437

Group Art Unit 1762

Filed March 25, 2004

:

PAINT FILM FORMING METHOD

CLAIM OF PRIORITY UNDER 35 USC 119

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

THE COMMISSIONER IS AUTHORIZED TO CHARGE ANY DEFICIENCY IN THE FEE FOR THIS PAPER TO DEPOSIT ACCOUNT NO. 23-0975.

Sir:

Applicants in the above-entitled application hereby claim the date of priority under the International Convention of Japanese Patent Application No. 2003-089642, filed March 28, 2003, as acknowledged in the Declaration of this application.

A certified copy of said Japanese Patent Application is submitted herewith.

Respectfully submitted,

Masami SUWAMA et al.

Bv:

Michael R. Davis

Registration No. 25,134 Attorney for Applicants

MRD/pth Washington, D.C. 20006-1021 Telephone (202) 721-8200 Facsimile (202) 721-8250 June 25, 2004

日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 Date of Application:

2003年 3月28日

出願番号 Application Number:

特願2003-089642

[ST. 10/C]:

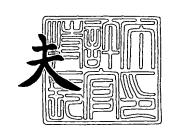
[JP2003-089642]

出 願 人
Applicant(s):

関西ペイント株式会社

2004年 4月 9日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 今井康



ページ: 1/E

【書類名】

特許願

【整理番号】

11055

【あて先】

特許庁長官 殿

【国際特許分類】

C09D 5/00

【発明者】

【住所又は居所】

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント

株式会社内

【氏名】

諏訪間 昌己

【発明者】

【住所又は居所】

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント

株式会社内

【氏名】

加藤 敦也

【特許出願人】

【識別番号】

000001409

【氏名又は名称】

関西ペイント株式会社

【代表者】

世羅 勝也

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

000550

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

要約書 1

要

【プルーフの要否】

【書類名】

明細書

【発明の名称】

塗膜形成方法及び塗装物品

【特許請求の範囲】

【請求項1】 硬質樹脂上に、着色ベース塗料、次いでクリヤ塗料を塗装し、 両塗膜を硬化乾燥する塗膜形成において、下記成分からなるクリヤ塗料を用いる 塗膜形成方法。

クリヤ塗料:4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、及び/又はアクリル酸又はメタクリル酸のモノエステル化物に $\epsilon-$ カプロラクトンを開環重合した $\epsilon-$ カプロラクトン変性ビニルモノマーを $8\sim3$ 0重量%、及び2級水酸基モノマーを $10\sim4$ 0重量%を必須成分として、その他のアクリルモノマーを $30\sim8$ 2重量部をラジカル共重合してなるアクリル樹脂(A)と硬化剤(B)を、アクリル樹脂(A)と硬化剤(B)の固形分合計を基準にして、アクリル樹脂(A)を $60\sim9$ 0重量%、硬化剤(B)を $10\sim4$ 0重量%で含有するクリヤ塗料【請求項2】 アクリル樹脂(A)の重量平均分子量が5,000 ~20 ,00、水酸基価が $80\sim160$ mg KOH/g、酸価が $0\sim40$ mg KOH/g である請求項1に記載の塗膜形成方法。

【請求項3】 アクリル樹脂(A)、硬化剤(B)の固形分合計を基準にして、さらにオリゴマー(C)を $1 \sim 20$ 重量%含有するクリヤ塗料である請求項1に記載の塗膜形成方法。

【請求項4】 2級水酸基モノマーが、2ーヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2ーヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3ーヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、アクリル酸又はメタクリル酸とエポキシ基含有化合物の付加物の中から選ばれる少なくとも1種である請求項1に記載の塗膜形成方法。

【請求項5】 被塗物に、1層以上の着色ベース塗料を塗装して未硬化のまま 又は硬化乾燥し、クリヤ塗料を塗装してなる複層塗膜において、請求項1~4の いずれか1項に記載のクリヤ塗料を用いる塗膜形成方法。

【請求項6】 請求項1~5のいずれか1項に記載の塗膜形成方法によって得られた塗装物品。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】 本発明は、自動車用のドアミラー、ホイルキャップ、ドアハンドル、樹脂フェンダー、ラジエーターグリル、エアロパーツなどの硬質樹脂(ABS樹脂、PC樹脂)の部品において、低温硬化性、付着性、仕上がり性に優れる塗膜形成方法に関する。

[0002]

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 自動車用部品に用いられているドアミラー、ホイルキャップ、ドアハンドル、エアロパーツなどの硬質樹脂の部品に塗装される塗料の重要性能として、平滑性、光沢、鮮映性等の仕上り外観の優れた途膜を形成することが挙げられる。

[0003]

現在用いられているアクリル樹脂とポリイソシアネートなどの硬化剤を主成分とするクリヤ塗料により、仕上り性、塗膜性能、塗料安定性に優れた塗膜を得ることができる。

[0004]

しかし、近年、塗装ラインの省エネルギー化による低温短時間焼付け、生産性向上によるコンベア速度上昇などによって、従来では硬質部品の焼付け温度一時間が $80\sim90$ $\mathbb{C}-40\sim60$ 分間であったが、 $60\sim70$ $\mathbb{C}-10\sim25$ 分間、好ましくは $65\sim70$ $\mathbb{C}-15\sim20$ 分間で焼き付け後、室温に放置した場合においてタック性が良好(塗膜の粘着性がなく、触れても指紋がつかない状態)で、かつ仕上がり性、塗膜性能、塗料安定性に優れるクリヤ塗料が要求されてきた。

[0005]

従来、ABS樹脂の素材上に塗装される塗料として、非水分散型共重合体含有液とアクリル樹脂とを配合してなる塗料がある【特許文献1】。しかし75℃で30分焼き付けにて乾燥塗膜が得られるものの、それ以下の低温で短時間焼き付けを行うと、塗膜性能、仕上がり性、塗料安定性のいずれかに不具合を生じる。そこで低温短時間焼き付けで、塗膜性能を得ることが求めれてきた。

[0006]

3/

【特許文献1】 特開2002-326051号公報。

[0007]

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記問題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の共重合性のモノマーを一定量配合したアクリル樹脂、及び硬化剤を含有したクリヤ塗料を用いた塗膜形成方法によって課題を解決し、発明を完成するに至った。

[0008]

即ち本発明は、

1. 硬質樹脂上に、着色ベース塗料、次いでクリヤ塗料を塗装し、両塗膜を硬化乾燥する塗膜形成において、下記成分からなるクリヤ塗料を用いる塗膜形成方法。

クリヤ塗料:4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、及び/又はアクリル酸又はメタクリル酸のモノエステル化物に $\epsilon-$ カプロラクトンを開環重合した $\epsilon-$ カプロラクトン変性ビニルモノマーを $8\sim3$ 0重量%、及び2級水酸基モノマーを $10\sim4$ 0重量%を必須成分として、その他のアクリルモノマーを $30\sim8$ 2重量部をラジカル共重合してなるアクリル樹脂(A)と硬化剤(B)を、アクリル樹脂(A)と硬化剤(B)の固形分合計を基準にして、アクリル樹脂(A)を $60\sim9$ 0重量%、硬化剤(B)を $10\sim4$ 0重量%で含有するクリヤ塗料 2. アクリル樹脂(A)の重量平均分子量が5, $000\sim20$, 000、水酸基価が $10\sim40$ 0 の $10\sim40$ 0 の $10\sim40$ 0 へ $10\sim40$ 0 へ $10\sim40$ 0 を $10\sim40$ 0 へ $10\sim40$ 0 を $10\sim40$ 0 を $10\sim40$ 0 を $10\sim40$ 0 を $10\sim40$ 0 へ $10\sim40$ 0 を $10\sim40$ 0

- 3. アクリル樹脂(A)、硬化剤(B)の固形分合計を基準にして、さらにオリゴマー(C)を $1\sim2$ 0 重量%含有するクリヤ塗料である 1 項に記載の塗膜形成方法、
- 4. 2級水酸基モノマーが、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、アクリル酸又はメタクリル酸とエポキシ基含有化合物の付加物の中から選ばれる少なくとも1種である1項に記載の塗膜形成方法、
 - 5. 被塗物に、1層以上の着色ベース塗料を塗装して未硬化のまま又は硬化乾

燥し、クリヤ塗料を塗装してなる複層塗膜において、1項~4項のいずれか1項 に記載のクリヤ塗料を用いる塗膜形成方法、

6. 1~5のいずれか1項に記載の塗膜形成方法によって得られた塗装物品、 に関する。

[0009]

【発明の実施の形態】 本発明は、着色ベース塗料を塗装し、次いでその塗装面上にアクリル樹脂(A)と硬化剤(B)とを含有するクリヤ塗料を、硬質樹脂に塗装してなる塗膜形成方法であって、該クリヤ塗料を用いた塗膜形成方法は、低温硬化性、仕上り性、塗料安定性に優れる塗装物品を提供するものである。

[0010]

被塗物としては、自動車用のドアミラー、ホイルキャップ、ドアハンドル、エアロパーツなどに用いられているアクリロニトリルブタジエンスチレン樹脂(ABS樹脂)やポリカーボネート樹脂(PC樹脂)などの硬質樹脂が挙げられる。本発明の塗膜形成方法に用いるクリヤ塗料は、アクリル樹脂(A)と硬化剤(B)、さらに好ましくはオリゴマー(C)を配合してなる。

[0011]

アクリル樹脂(A)は、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、及び/又はアクリル酸又はメタクリル酸のモノエステル化物に ϵ -カプロラクトンを開環重合した ϵ -カプロラクトン変性ビニルモノマーを $8\sim30$ 重量%、及び2級水酸基モノマーを $10\sim40$ 重量%を必須成分として、その他のアクリルモノマーを $30\sim82$ 重量部を有機溶剤中でラジカル共重合してなるアクリル樹脂(A)である。

[0012]

アクリル酸又はメタクリル酸とのモノエステル化物に ε -カプロラクトンを開環重合した ε -カプロラクトン変性ビニルモノマーは、式(1)で表される。 CH₂=CH-COOCH₂CH₂O(COC₅H₁₀O)_nH …式(1) (式中、nは1~10、好ましくは1~5の整数を示す)

上記、式(1)で表わされる ϵ ーカプロラクトン変性ビニルモノマーの市販品 としては、例えば、「プラクセルFA-1」、「プラクセルFA-2」、「プラ

クセルFA-3」、「プラクセルFA-4」、「プラクセルFA-5」、「プラクセルFM-1」、「プラクセルFM-2」、「プラクセルFM-3」、「プラクセルFM-4」、「プラクセルFM-5」(以上、いずれもダイセル化学(株) 製、商品名)等を挙げることができる。

[0013]

2級水酸基モノマーは、2ーヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2ーヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3ーヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、アクリル酸又はメタクリル酸とエポキシ基含有化合物の付加物(例えば、カージュラーE10、油化シェルエポキシ社製、商品名)の中から選ばれる少なくとも1種を用いることが好ましく、特にこの中でも2ーヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートがよい。

[0014]

ここで4-ビドロキシブチル(メタ)アクリレート及び/又はアクリル酸又はメタクリル酸のモノエステル化物に $\epsilon-$ カプロラクトンを開環重合した $\epsilon-$ カプロラクトン変性ビニルモノマーが8重量%未満では低温硬化性の向上に不十分である。

$[0\ 0\ 1\ 5]$

また4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート及び/又はアクリル酸又はメタクリル酸のモノエステル化物に $\epsilon-$ カプロラクトンを開環重合した $\epsilon-$ カプロラクトン変性ビニルモノマーが30重量%を越えると塗料安定性を損なうので好ましくない。

$[0\ 0\ 1\ 6]$

2級水酸基モノマーの含有量としては、アクリル樹脂(A)を構成するモノマーの固形分合計量に対して10~40重量%となるように配合することよい。2級水酸基モノマーが10重量%未満では付着性を損なうので好ましくない。また40重量%を越えると塗料安定性を損なうので好ましくない。

$[0\ 0\ 1\ 7]$

その他のモノマー (c) としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、p - クロルスチレンなどのビニル芳香族化合物;アクリル酸メチル、ア

クリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル(n-, i-, t-)、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸デシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸1-0、メタクリル酸でガーのでは、メタクリル酸でガーのでは、メタクリル酸でガーのでは、メタクリル酸でガーのでは、メタクリル酸でガーのでは、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸シクロヘキシル等のアクリル酸又はメタクリル酸の炭素数1-18(1-24)のアルキルエステル又はシクロアルキルエステル:アクリル酸メトキシブチル、メタクリル酸メトキシブチル、アクリル酸メトキシブチル、アクリル酸エトキシブチル、アクリル酸ではメタクリル酸の炭素数2~180アルコキシアルキルエステル等;。

$[0\ 0\ 1\ 8]$

N, N-ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリレート、N, N-ジーtーブチルアミノエチル (メタ) アクリレート、N, N -ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリルアミド等のアミノ基含有アクリル系モノマー; アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸などのカルボキシル基含有アクリル系モノマー;。

[0019]

エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ジエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、テトラエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、1,3ーブチレングリコールジ (メタ) アクリレート、1,4ーブタンジオールジアクリレート、グリセリンジ (メタ) アクリレート、グリセリントリ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジペ

ンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ヒドロキシイソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,6ーヘキサンジオールジアクリレート、グリセロールアリロキシジ(メタ)アクリレート、1,1,1ートリス(ヒドロキシメチル)エタンジ(メタ)アクリレート、1,1,1ートリス(ヒドロキシメチル)エタントリ(メタ)アクリレート、2ーヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2ーヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2ーヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3ーヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4ーヒドロキシブチル(メタ)アクリレートなどアクリルモノマーが挙げられる。

[0020]

アクリル樹脂(A)の製造は、上記の4ーヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、及び/又はアクリル酸又はメタクリル酸のモノエステル化物に ϵ ーカプロラクトンを開環重合した ϵ ーカプロラクトン変性ビニルモノマー、及び2級水酸基モノマーを必須成分とし、その他のアクリルモノマーを30~82重量部、及び重合開始剤を、チッ素等の不活性ガスの存在下で約50 $\mathbb C$ ~約300 $\mathbb C$ 、好ましくは約60 $\mathbb C$ ~250 $\mathbb C$ に保持された有機溶剤中に、約1時間~約24時間、好ましくは約2時間~約10時間、ラジカル共重合反応を行うことによって製造できる。

[0021]

重合開始剤の種類としては、例えば、過酸化ベンゾイル、ジーtertーブチルハイドロパーオキサイド、アゾビスジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリル等を挙げることができる。

[0022]

ラジカル重合反応ともに用いる有機溶剤としては、例えばトルエン、キシレン等のような芳香族系炭化水素溶剤;メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のようなケトン系溶剤;nーブタノール、エチルセルソルブ、ブチルセロソルブ、メトキシプロパノール、ジエチレングリコールモノブチルエーテルのようなアルコール系溶剤等を使用することができる。これらの有機溶剤は1種類、もしくは複数を組み合わせた混合物のいずれのものでも使用することができる。

[0023]

アクリル樹脂(A)の重量平均分子量は、5,000~20,000の範囲内、好ましくは10,000~15,000の範囲内、酸価は0~40mgKOH/g、好ましくは1~20mgKOH/gの範囲、水酸基価は80~160mgKOH/g、好ましくは100~140mgKOH/gの範囲が適している。

[0024]

硬化剤(B):アクリル樹脂(A)中の水酸基と反応できる硬化剤の好適なものとして、ポリイソシアネート化合物を挙げることができる。ポリイソシアネート化合物としては、例えばヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートの如き脂肪族ジイソシアネート類;。

[0025]

水素添加キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートの如き環 状脂肪族ジイソシアネート類;トリレンジイソシアネート、4,4[′]ージフェニ ルメタンジイソシアネートの如き芳香族ジイソシアネート類;。

[0026]

トリフェニルメタンー4, 4′, 4″ートリイソシアネート、1, 3, 5ートリイソシアナトベンゼン、2, 4, 6ートリイソシアナトトルエン、4, 4′ージメチルジフェニルメタンー2, 2′, 5, 5′ーテトライソシアネート等の3個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物の如き有機ポリイソシアネートそれ自体、又はこれらの各有機ポリイソシアネートと多価アルコール、低分子量ポリエステル樹脂もしくは水等との付加物、あるいは上記した各有機ポリイソシアネート同志の環化重合体、更にはイソシアネート・ビウレット体等を挙げることができる。

[0027]

ポリイソシアネート化合物の市販品としては、例えば、バーノックD-750、同-800、同DN-950、同DN-970、同DN-15-455(以上、いずれも大日本インキ化学工業社製、商品名)、デスモジュールL、同N、同HL、同3200、同N3300、同3500(以上、いずれも住化バイエルウレタン社製、商品名)、タケネートD-102、同-202、同-110、同-

123N、同-140N、同-160N、同-165N、同-170HN、(以上、いずれも三井武田ケミカル社製、商品名)、コロネートEH、同L、同HL、同203(以上、いずれも日本ポリウレタン工業社製、商品名)、デュラネート24A-90CX(旭化成工業社製、商品名)等が挙げられる。

[0028]

イソシアネート基がブロックされたブロック化ポリイソシアネート化合物としては、上記したフリーのイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物のイソシアネート基を、オキシム、フェノール、アルコール、ラクタム、マロン酸エステル又はメルカプタン等の公知のブロック剤でブロックしたものが挙げられる。これらの代表的な市販品の例としては、バーノックD-550(大日本インキ化学工業社製、商品名)、タケネートB-815-N(三井武田ケミカル社製、商品名)、アディトールVXL-80(ドイツ国、ヘキスト社製、商品名)、コロネート2507(日本ポリウレタン工業社製、商品名)、デスモデュールN3500(住化バイエルウレタン社製、商品名)等が挙げられる。

[0029]

上記のアクリル樹脂(A)、硬化剤(B)の配合比率としては、両成分の固形分合計を基準にして、アクリル樹脂(A)を $60\sim90$ 重量%、硬化剤(B)を $10\sim40$ 重量%で含有するクリヤ塗料オリゴマー(C):クリヤ塗料には、平滑性、付着性を向上するためにオリゴマー(C)を配合することができる。オリゴマー(C)はカルボキシル基含有化合物とエポキシ基含有化合物との反応生成物であり、かつ重量平均分子量が1000以下で、水酸基価が $200\sim80$ 0mg KOH/gである水酸基含有化合物である。

[0030]

オリゴマー(C)は、カルボキシル基含有化合物のカルボキシル基とエポキシ 基含有化合物のエポキシ基との開環エステル化反応により調製することができ、 このオリゴマー(C)に含有せしめる水酸基として、少なくとも、エポキシ基の 開環により生成する水酸基を有している。

[0031]

カルボキシル基含有化合物は、1分子中に1個又は2個以上のカルボキシル基を

有する化合物であり、例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、2-エチルヘキサン酸、オクタン酸、ドデカン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、ピバル酸、バーサチック酸、安息香酸などのモノカルボン酸;コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テトラヒドロフタル酸、フタル酸、ブタントリカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、無水トリメリット酸などのポリカルボン酸;グリコール酸、乳酸、りんご酸、クエン酸、酒石酸、ヒドロキシピバル酸、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸、グルコン酸などのオキシ酸などがあげられ、これらの無水物も適用できる。

[0032]

また、あらかじめこれらの無水物とグリコール類を反応せしめたものも利用できる。この具体例としては、トリメチロールプロパンとヘキサヒドロ無水フタル酸との反応物やトリメチロールプロパンと無水コハク酸との反応物などがあげられる。これらのうち、水酸基及びカルボキシル基を併存するオキシ酸や、無水物とグリコールとを反応させてなる水酸基及びカルボキシル基を併存する化合物を使用することにより、多数の水酸基をオリゴマー(C)中に導入することができるので好ましい。

[0033]

エポキシ基含有化合物は、1分子中に1個又は2個以上のエポキシ基を有する化合物であり、それ自体既知の化合物が使用でき、例えば、下記に例示するものが好適に使用できる。

[0034]

(イ)グリシドール。(ロ)水酸基含有化合物とエピハロヒドリンとのエーテル化反応により得られるエポキシ基含有化合物。(ハ)カルボキシル基含有化合物とエピハロヒドリンとのエステル化反応により得られるエポキシ基含有化合物。(二)不飽和基と過酸化物の反応により得られるエポキシ基含有化合物。等が挙げられる。

[0035]

(イ) 成分のグリシドールは、2,3-エポキシー1-プロパノールであり、 例えば、アリルアルコールと安息香酸又はタングステン酸と過酸化水素の反応に より得られれる。

[0036]

(ロ) 成分における水酸基含有化合物としては、例えば、フェノール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、フェノールノボラック樹脂、オルソクレゾールノボラック樹脂、これらの臭化物などの芳香族系水酸基含有化合物;水素化ビスフェノールAなどの脂環族系水酸基含有化合物;メタノール、エタノールなどの炭素数が1~20の脂肪族系モノアルコール;エチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリット、ジペンタエリスリットなどの炭素数が2~20の脂肪族系ポリオールなどがあげられる。エピハロヒドリンとしてはエピクロルヒドリンが好適に使用できる。水酸基含有化合物とエピハロヒドリンとのエステル化反応は既知の方法で行うことができ、この反応により口)成分を得ることができる。

[0037]

かかる(ロ)成分に相当する市販品として、長瀬産業社製、「デナコールEX -313」、「デナコールEX-321」、「デナコールEX-421」、「デ ナコールEX-611」 (いずれも商品名) などがあげられる。

[0038]

(ハ) 成分におけるカルボキシル基含有化合物としては、例えば、(A)成分の調製に例示したカルボキシル基含有化合物が好適に使用できる。カルボキシル基含有化合物とエピクロルヒドリンなどのエピハロヒドリンとのエステル化反応は既知の方法で行うことができ、この反応によりハ)成分を得ることができる。かかるハ)成分に相当する市販品として、「カージュラE10」(油化シェルエポキシ社製、商品名)、「グリデックスN10」(エクソン社製、商品名)、「アラルダイトPT910」(チバガイギー社製、商品名)などがあげられる。(二)成分における化合物としては市販品として、ダイセル化学社製、「セロキサイド2021」、「セロキサイド3000」(いずれも商品名)などがあげられる。

[0039]

これらの化合物の中で、カルボキシ基含有化合物の中では特に好ましくはオキ

シ酸が、エポキシ基含有化合物の中では特に好ましくは疎水基を有するグリシジ ルエステルが好適に使用することができる。

[0040]

オリゴマー(C)を調製するためのカルボキシル基含有化合物とエポキシ基含有化合物との開環エステル化反応は室温においても進行するが、例えば、100~160℃、好適には115~150度に加熱して、無触媒で行なうことが好ましい。

[0041]

オリゴマー (C) は、重量平均分子量が1000以下、好ましくは300~700、水酸基価が200~800、好ましくは300~600の、1分子中に2個以上の水酸基を有する化合物である。

[0042]

オリゴマー (C) において、重量平均分子量が1000より大きくなると塗料 安定性を損ない、 また、水酸基価が200より小さくなると低温硬化性が不十 分となり、一方、800より大きくなると硬化剤 (B) との相溶性が低下するので好ましくない。

[0043]

このようなオリゴマー(C)の配合割合は、アクリル樹脂(A)、硬化剤(B)の固形分合計を基準にして、 $1\sim20$ 重量%の範囲がよい。

[0044]

クリヤ塗料には、その他の樹脂として、従来からのアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、アルキッド樹脂、及び紫外線吸収剤、光安定剤、表面調整剤、沈降防止材などの添加剤、メタリック顔料、光干渉顔料、触媒(例えば、オクチル酸錫、ジブチル錫ジ(2ーエチルヘキサノエート)、ジオクチル錫ジ(2ーエチルヘキサノエート)、ジオクチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫オキサイド、モノブチル錫トリオクテート、2ーエチルヘキン酸鉛、オクチル酸亜鉛、オクチル酸カルシウムなどの有機金属化合物、またパラトルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸、ブチルリン酸、オクチルリン酸などの酸、これらのアミン中和物)を適宜

配合することができる。

[0045]

クリヤ塗料において、アクリル樹脂やポリエステル樹脂などの水酸基とポリイソシアネートのイソシアネート基は反応し易いので、長時間保存する場合には、この両成分をあらかじめ分離しておき、塗装直前に混合して使用することが好ましい。

[0046]

クリヤ塗料は、粘度14~20秒/フォードカップ# 4/20℃に調整し、エアスプレー塗装、エアレススプレー塗装、静電塗装、浸漬塗装などにより、着色ベース塗料の硬化又は未硬化の塗面に塗装することができる。塗装膜厚は15~80μmの範囲内が適している。

[0047]

またクリヤ塗料は、焼付け温度/時間として、60~70 $\mathbb{C}/10~25$ 分間、好ましくは65~70 $\mathbb{C}/15~20$ 分間で硬化塗膜を得ることができる。このことから被塗物としての硬質樹脂が熱変形又は変質することは全くなく、焼き付け硬化した塗膜は、乾燥直後での軍手跡や梱包時に傷やヘコミが付くことなく塗装作業性に優れるものである。

[0048]

塗膜形成方法:上記のクリヤ塗料は、被塗物の硬質樹脂に着色ベース塗料を塗装し、その未硬化面、又は硬化面に該クリヤ塗料を塗装し、焼き付け硬化してなる2コート1ベーク、又は2コート2ベーク方式によって複層塗膜を形成することが好ましい。

[0049]

着色ベース塗料は、クリヤ塗料に先立って、硬質樹脂に塗装する塗料であり、水酸基価が40~120のポリエステルポリオール及びヒドロキシル化合物で変性したイソシアヌレート型ポリイソシアネートをマロン酸ジアルキルエステル及びアセト酢酸エステルでブロックした脂肪族及び/又は脂環式ブロックポリイソシアネートを含有する1液型の着色ベース塗料である。

[0050]

ポリエステルポリオールは、静的ガラス転移温度が $-80\sim0$ $\mathbb C$ 、好ましくは $-65\sim-20$ $\mathbb C$ で、かつ水酸基価が $40\sim120$ 、好ましくは $60\sim100$ の水酸基含有ポリエステル樹脂である。静的ガラス転移温度はこのポリエステルポリオール自体の特性値であって、例えば、示差走査熱量計「DSC-50Q型」(島津製作所製、商品名)を用い、試料を測定カップにとり、真空吸引して完全に溶剤を除去した後、 $3\mathbb C/$ 分の昇温速度で $-100\mathbb C\sim+100\mathbb C$ の範囲で熱量変化を測定し、低温側の最初のベースラインの変化点を静的ガラス転移温度とした。

[0051]

かかるポリエステルポリオールは、例えば、多塩基酸と多価アルコールとをそれ自体既知の方法で、水酸基過剰でエステル化反応せしめることによって得ることができる。多塩基酸は1分子中に2個以上のカルボキシル基を有する化合物であって、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ピロメリット酸、イタコン酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ハイミック酸、コハク酸、ヘット酸及びこれらの無水物などがあげられる。多価アルコールは1分子中に2個以上の水酸基を有する化合物であって、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ソルビトールなどがあげられる。水酸基の導入は、例えば、1分子中に3個以上の水酸基を有する多価アルコールを併用することによって行なうことができる。

[0052]

1 液型の着色ベース塗料で使用されるポリエステルポリオールの静的ガラス転移温度はこれらの多塩基酸及び多価アルコールの組成や比率などによって任意に調整することができ、静的ガラス転移温度及び水酸基価が上記した範囲から逸脱すると、本発明の目的が達成できないので好ましくない。

[0053]

脂肪族及び/又は脂環式ブロックポリイソシアネートは、ヒドロキシル化合物

で変性したイソシアヌレート型ポリイソシアネートをマロン酸ジアルキルエステル及びアセト酢酸エステルでブロックしたものである。そして、ヒドロキシル化合物による変性は、イソシアネート基とのウレタン化反応であって、ポリイソシアネートをイソシアヌレート化反応する前又は反応後も行なうことができ、特にイソシアヌレート化反応前に行なうことが好ましい。

[0054]

イソシアヌレート化に使用するポリイソシアネート化合物は、1分子中に2個のイソシアネート基を有する脂肪族及び/又は脂環族のジイソシアネート化合物が好ましく、例えば、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートなどがあげられ、このうちヘキサメチレンジイソシアネート及びイソホロンジイソシアネートは塗膜の耐候性などがすぐれているので好ましい。

[0055]

変性に使用されるヒドロキシ化合物は、1分子中に1個又は2個以上の水酸基を有する化合物であり、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、フェノールなどのモノヒドロキシ化合物、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、シクロヘキサンジオール、ジメチロールシクロヘキサン、ネオペンチルグリコール、トリメチルペンタンジオールなどのジヒドロキシル化合物、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトールなどの多価ヒドロキシ化合物、水酸基含有アクリル樹脂、水酸基含有ポリエステル樹脂、水酸基含有ポリエーテル樹脂などがあげられる。

[0056]

ヒドロキシ化合物による変性量は、イソシアネート基に対する水酸基の量が 0 . 1~20当量%、好ましく 0.5~15当量%、より好ましくは 1~10当量%が適している。ヒドロキシ化合物とイソシアネート基とのウレタン化反応は、 -20~150℃の温度範囲で行なうことができる。

[0057]

イソシアヌレート化反応は、触媒の存在下で既知の方法で行なうことができる。触媒として、例えば、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラブチルアンモニムなどのテトラアルキルアンモニウムのハイドロオキサイドや有機酸塩;トリメチルヒドロキシエチルアンモニウム、トリメチルヒドロキシプロピルアンモニウム、トリエチルヒドロキシアルキルアンモニウム、トリエチルヒドロキシプロピルアンモニウムなどのヒドロキシアルキルアンモニウムのハイドロオキサイドや有機酸塩;酢酸、カプロン酸、オクチル酸、ミリスチン酸などのアルキルカルボン酸のアルカリ金属塩;及び上記のアルキルカルボン酸の錫、亜鉛、鉛などの金属塩;ヘキサメチレンジシラザンなどのアミノシリル基含有化合物などがあげられる。この触媒濃度はイソシアネート化合物に対して10ppm~1.0%の範囲内が適している。

[0058]

イソシアヌレート化反応は有機溶剤の有無に関わらず行なうことができる。有機溶剤を使用する場合はイソシアネート基に対して不活性な溶剤を用いることが必要である。反応温度は、通常、20~160℃、好ましくは40~130℃である。反応が終点に達すると、例えば、スルホン酸、りん酸などにより触媒を失活させ、反応を停止することが好ましい。そして、未反応物及び有機溶剤を除去して、ヒドロキシル化合物で変性したイソシアヌレート型ポリイソシアネートが得られる。

[0059]

かくして得られるヒドロキシ化合物で変性したイソシアヌレート型ポリイソシアネートのブロック剤として、マロン酸ジアルキルエステル及びアセト酢酸エステルを併用する。マロン酸ジアルキルエステルとしては、例えば、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジイソプロピル、マロン酸ジローブチル、メチルマロン酸ジエチル、マロン酸ベンジルメチル、マロン酸ジフェニルなどが、アセト酢酸エステルとしては、例えば、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸イソプロピル、アセト酢酸ロープロピル、アセト酢酸ベンジル、アセト酢酸フェニルなどがあげられる。マロン酸ジアルキルエステルはイソシアネー

ト基に対して30~90当量%、特に50~80当量%、アセト酢酸エステルはイソシアネート基に対して10~30当量%、特に20~50当量%の範囲内が適している。これらの2種類のブロック剤以外に、例えば、アルコール系、フェノール系、オキシム系、アミン系、酸アミド系、イミダゾール系、ピリジン系、メルカプタン系あどのブロック剤をイソシアネート基に対して、20当量%以下の範囲内で使用することができる。イソシアネート基のブロック化反応は既知の方法で行なうことができる。

[0060]

1 液型の着色ベース塗料は、上記のようにして得られるポリエステルポリオール及びブロックポリイソシアネートを含有する 1 液型の着色ベース塗料であり、この両成分の比率は固形分量に基いて、ポリエステルポリオール 1 0 0 重量部あたり、ブロックポリイソシアネートは 1 0~5 0 重量部、特に、 2 5~4 0 重量部が適している。

$[0\ 0\ 6\ 1]$

1 液型の着色ベース塗料は、上記のポリエステルポリオール及びブロックポリイソシアネートを有機溶剤及び(又は)水に溶解又は分散せしめることにより得られるが、さらに必要に応じて着色顔料、体質顔料、触媒などを含有させることも可能である。

[0 0 6 2]

着色顔料として、酸化チタン、カーボンブラック、黄鉛、黄土、黄色酸化鉄、ハンザエロー、ピグメントエロー、クロムオレンジ、クロムバーミリオン、パーマネントオレンジ、アンバー、パーマネントレッド、ブリリアントカーミン、ファストバイオレット、メチルバイオレットレーキ、群青、紺青、コバルトブルー、フタロシアニンブルー、ピグメントグリーン、ナフトールグリーンなどのソリッドカラー顔料;アルミニウム粉、蒸着アルミニウム、酸化アルミニウブロンズ粉、銅粉、錫粉、雲母状酸化鉄などのメタリック顔料;酸化チタンや酸化鉄で被覆した雲母フレーク、雲母フレークなどの光干渉性顔料があげられるが、これらのみに限定されない。これらは、1種もしくは2種以上が使用でき、ソリッドカラー塗膜、メタリック塗膜及び光干渉性塗膜を形成することができる。

[0063]

1 液型の着色ベース塗料は、粘度12~15秒/フォードカップ#4/20℃に調整し、エアスプレー塗装、エアレススプレー塗装、静電塗装、浸漬塗装などによりプラスチック成型品に塗装することができる。塗装膜厚は、硬化塗膜に基いて10~40μmの範囲内が適している。

$[0\ 0\ 6\ 4]$

【発明の効果】 特定のアクリル樹脂(A)を用いたクリヤ塗料を用いた塗膜形成方法は、塗料安定性、低温硬化性に優れる為、焼き付け温度条件として、6 $0\sim70$ $\mathbb{C}-10\sim25$ 分間、好ましくは $65\sim70$ $\mathbb{C}-15\sim20$ 分間で硬化塗膜を得ることができる。

また室温で30分間放置することによってタック性(塗面がベトつかず、被塗物に指紋がつかない状態となる)に優れ、作業時の軍手や梱包材などの跡が付かない、ゴミやホコリ付いた場合の研磨性に優れるなどの効果が得られる。

また着色ベース塗料の上に、クリヤ塗料を塗装してなる複層塗膜の塗膜は、6 $0 \sim 70$ \mathbb{C} 、好ましくは $65 \sim 70$ \mathbb{C} で、 $5 \sim 30$ 分間程度加熱することにより 3次元に架橋反応した硬化塗膜を形成することができ、従来では $80 \sim 90$ \mathbb{C} で $40 \sim 60$ 分間の加熱乾燥に比べて低温硬化を図ることができた。

そのことから塗装ラインの省エネルギー化、生産性向上によるコンベア速度上 昇にも対応が可能となった。

低温硬化性に優れることの理由としては、アクリル樹脂(A)を構成するモノマーのうち、4-ビドロキシブチル(メタ)アクリレート、アクリル酸又はメタクリル酸のモノエステル化物に $\epsilon-$ カプロラクトンを開環重合した $\epsilon-$ カプロラクトン変性ビニルモノマーは、硬化剤との反応性が向上するため塗膜の低温硬化性に寄与する。

また2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートの2級の水酸基は、被塗物との付着性の向上に寄与する。 以上のようにモノマー種を限定することによって得られたアクリル樹脂を用いたクリヤ塗料は、低温硬化性、付着性のバランスに優れることを見出した。

[0065]

【実施例】 以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。本発明はこれによって限定されるものではない。尚、「部」及び「%」は「重量部」及び「重量%」を示す。

[0066]

製造例1 アクリル樹脂No. 1の製造例

攪拌器、冷却器、温度制御装置、窒素導入管及び滴下ロートを備えた反応装置 に有機溶剤45部を仕込み、反応容器内の窒素置換を行ない、加熱攪拌し容器内 が130℃に達してから下記のモノマーの混合物を3時間かけて滴下した。

4 - ヒドロキシブチルアクリレート	5 部
ε ーカプロラクトン変性ビニルモノマー	15部
2 - ヒドロキシプロピルアクリレート	5 部
2 - ヒドロキシプロピルメタアクリレート	15部
スチレン	25部
メチルメタアクリレート	10部
イソブチルメタアクリレート	18部
nーブチルアクリレート	5 部
アクリル酸	2 部
ジーtertーブチルハイドロパーオキサイド	8 部

滴下終了後、130℃で30分間熟成し、酸価16mgKOH/g、水酸基価122mgKOH/g、重量平均分子量12,000の固形分60%のアクリル樹脂No.1を得た。

[0067]

製造例 $2 \sim 7$ アクリル樹脂 $No. 2 \sim No. 7$ の製造例

表 1 のようなモノマー組成とする以外は、製造例 1 と同様にして、アクリル樹脂 N o. 2 \sim N o. 7 を得た。

[0068]

【表1】

表 1

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例位	比較分別	比較例4
	アクリル樹脂	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7
	スチレン	25	25	35	25	25	30	25
	メチルメタクリレート	10			10	10	10	10
	n-ブチルアクリレート	5	10	11	5	5	5	5
	イソブチルメタクリレート	18	18	18	30	18	25	13
	4-ヒドロキシブチルアクリレート	5		14	5	5		20
	FM-3 (注1)	15	20			15	14	
配合内容	2-ヒドロキシエチルアクリレート					15		
	2-ヒドロキシエチルメタアクリレート				3			
	2-ヒドロキシプロピルアクリレート	15	10	5	15		14	5
	2-ヒドロキシプロピルメタアクリレート	5	15	15	5	5		20
	アクリル酸	2	2	2	2	2	2	2
	ジーtert-プチルハイドロパーオキサイド	8	8	8	8	8	8	8
	固形分 (%)	60	60	60	60	60	60	60
樹脂特数	酸価 (mgKOH/g)	16	16	16	16	16	16	16
	水酸基価 (mgKOH/g)	122	125	135	118	129	77	177
	重量平均分子量 (Mw)	12,000	12,000	12,000	12,000	12,000	12,000	12,000

(注1) FM-3:2-ヒドロキシエチルアクリレートと ε - カプロラクトン変性ビニルモノマー、ダイセル化学工業株式会社製の商品名。

[0069]

製造例8

オリゴマーN o. 1の製造

[0070]

実施例1

クリヤ塗料No. 1の製造

アクリル樹脂No. 1 60部(固形分)、及びデスモジュールN3300(注2)40部(固形分)、オリゴマーNo. 1 10部を混合し、粘度をフォードカップ#4/20 $\mathbb C$ で50秒に調整してクリヤ塗料No. 1を得た。

[0071]

実施例2~3

クリヤ塗料No. 2~3の製造

表2の配合内容とする以外は、実施例1と同様にして、クリヤ塗料No. 2~

5 を得た。

[0072]

比較例1~4

クリヤ塗料 No. 4~7の製造

表2の配合内容とする以外は、実施例1と同様にして、クリヤ塗料No.4~7を得た。

[0073]

【表2】

=	_
衣	Z

,		実施例 1	実施例 2	実施例3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
	クリヤ塗料	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7
-	60% アクリル樹脂 No.1	60						
	60% アクリル樹脂 No.2		60					
	60% アクリル樹脂 No.3			60				
アクリル 樹脂(A)	60% アクリル樹脂 No.4				60			
	60% アクリル樹脂 No.5					60		
	60% アクリル樹脂 No.6						60	
	60% アクリル樹脂 No.7							60
硬化剤(B)	デスモジュールN3300 (注2)	40	40	40	40	40	40	40
オリゴマー(C)	オリゴマーNo.1	10	10	10	10	10	10	10

数値は、固形分

[0074]

(注2) デスモジュールN3300:住化バイエルウレタン社製、商品名、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレートタイプ。

[0075]

試験板の作成:

[0076]

試験は、以下の条件により行った。その結果を表3に示す。

[0077]

【表3】

表3 試験結果

			実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
	試験板		No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7
	クリヤ塗料のポットライフ	(注3)	0	0	0	0	×	0	×
	ゲル分率	(注4)	94	94	94	68	95	76	92
試験	塗膜の鉛筆硬度	(注5)	н	Н	Н	2B	н	В	Н
結果	塗膜 のタック性	(注6)	0	0	0	×	0	Δ	0
	付着性	(注7)	0_	0	0	Δ	×	×	0
İ	仕上がり性	(注8)	0	0	0	0	0	0	Δ

[0078]

(注3) クリヤ塗料のポットライフ:各クリヤ塗料を20℃で5時間貯蔵した後、ミガキ軟鋼板に膜厚 $40\sim50$ μ mになるように塗装し、70℃-20分焼き付け乾燥した後の塗膜状態(透明性、ブツ、仕上がり性)を目視観察した。

○は、異常なし

×は、塗膜異常がみられる。

[0079]

(注4) ゲル分率:クリヤ塗料No. $1 \sim$ No. 6 を膜厚 4 0 μ mになるように塗装し、7 0 $\mathbb{C}-2$ 0 分間焼き付けた。次に、アマルガム法を用いて塗膜を剥離し、一定の大きさ(5×5 c m)にカットした後、塗膜の重量(1)を測定した。次に、有機溶剤(アセトン)に 2 4 時間(2 0 \mathbb{C})浸漬した後、風乾し、溶剤抽出後の塗膜重量(2)を測定した。ゲル分率(8)は以下の式に従って求めた。

ゲル分率= (溶剤抽出後の塗膜重量 (2) / 塗膜の重量 (1)) × 100 (%)

[0080]

(注5) 塗膜の鉛筆硬度:着色ベース塗料、及び各クリヤ塗料を塗装した試験 板を用いて鉛筆硬度を測定した。

[0081]

(注6) 塗膜のタック性:表面のタックの度合いを指触で評価した。 ○は、タックが無し。 △は、わずかにタックがあるが、指紋の跡は付かない。 ×は、タックがあり、指紋の跡がつく。

[0082]

(注7)付着性:ゴバン目テープ付着試験を行った。 ○は、剥離なし。 △は、一部剥離あり。 ×は、全面に剥離あり。

[0083]

(注8)仕上がり性:○は、良好。△は、ラウンド感や光沢のムラがある。×は、ラウンド感や肌荒れが著しい。

【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 本発明は、自動車用のドアミラー、ホイルキャップ、ドアハンドル、エアロパーツなどの硬質樹脂(ABS樹脂、PC樹脂)の部品において、低温硬化性、付着性、仕上がり性に優れる塗膜形成方法を見出し、塗装物品を得ること

【解決手段】 硬質樹脂上に、着色ベース塗料、次いでクリヤ塗料を塗装し、両 塗膜を硬化乾燥する塗膜形成において、下記成分からなるクリヤ塗料を用いる塗 膜形成方法。

クリヤ塗料:4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、及び/又はアクリル酸又はメタクリル酸のモノエステル化物に ε -カプロラクトンを開環重合した ε -カプロラクトン変性ビニルモノマーを $8\sim3$ 0重量%、及び2級水酸基モノマーを $10\sim4$ 0重量%を必須成分として、その他のアクリルモノマーを $30\sim8$ 2重量部をラジカル共重合してなるアクリル樹脂(A)を含有するクリヤ塗料 【選択図】

ページ: 1/E

認定・付加情報

特許出願の番号 特願2003-089642

受付番号 50300511430

書類名 特許願

担当官 第六担当上席 0095

作成日 平成15年 3月31日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 3月28日

特願2003-089642

出願人履歴情報

識別番号

[000001409]

1990年 8月 9日

[変更理由]

新規登録

住 所

兵庫県尼崎市神崎町33番1号

氏 名

関西ペイント株式会社